

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-254130

(43)Date of publication of application : 20.10.1988

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C08G 73/10

(21)Application number : 62-087957

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.04.1987

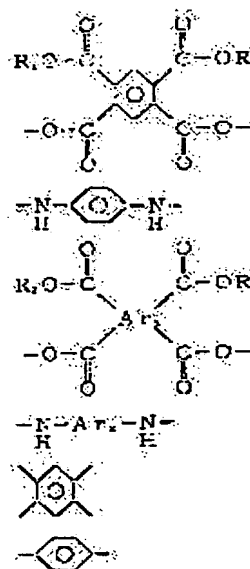
(72)Inventor : KITAHASHI MIYAKO
YAMAMOTO YASUSHI
ETO SHOHEI
FUKAMI AKIRA

(54) COPOLYMER OF AROMATIC POLYAMIC ACID OR ESTER THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled copolymer, containing specific four kinds of structural units, soluble or stably dispersible in organic solvents and capable of solution casting and providing films having excellent heat resistance, mechanical characteristics, etc.

CONSTITUTION: A copolymer of an aromatic polyamic acid or ester thereof containing structural units expressed by formulas I-IV (Ar1 is tetrafunctional aromatic group; Ar2 is bifunctional aromatic group; R1 and R2 are H, monofunctional aliphatic group or ether bond-containing aliphatic group, except the combination of Ar1 expressed by formula V with Ar2 expressed by formula VI) at 10:90W90:10 weight ratio of the structural units expressed by formulas (I):(III) and 10:90W90:10 weight ratio of the structural units expressed by formulas (II):(IV). The total amount of the structural units expressed by formulas (I) and (III) and the total amount of the structural units expressed by formulas (II) and (IV) are equimolar.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-254130

⑮ Int.Cl.⁴
C 08 G 73/10

識別記号
101
NTF

庁内整理番号
8016-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 芳香族ポリアミックス酸または芳香族ポリアミックス酸エステル共重合体

⑯ 特 願 昭62-87957

⑰ 出 願 昭62(1987)4月10日

⑱ 発 明 者 北 橋 美 弥 子 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内
⑱ 発 明 者 山 本 泰 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内
⑱ 発 明 者 江 藤 昌 平 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内
⑱ 発 明 者 不 可 三 晃 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内
⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
⑲ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

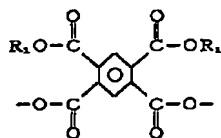
1. 発明の名称

芳香族ポリアミックス酸または芳香族ポリアミックス酸エステル共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の(A)、(B)、(C)および(D)の式で表わされる構造単位

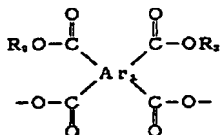
(A)



(B)



(C)



(D)



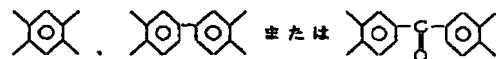
(式中、Ar₁は4価の芳香族基、Ar₂は2価の芳香族基、R₁、R₂は水素、1価の脂肪族基、またはエーテル結合含有脂肪族基を示す。ただしAr₂が



で、Ar₂が $-\text{C}_6\text{H}_4-$ の組合せの場合

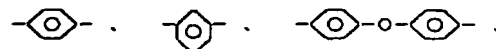
を除く。)を含み、単位(A)と単位(C)の合計量、および単位(B)と単位(D)の合計量は実質的に等摩尔であって、かつ単位(A)と単位(C)の重量比が10:90~90:10であり、単位(B)と単位(D)の重量比が10:90~90:10であることを特徴とする芳香族ポリアミックス酸または芳香族ポリアミックス酸エステル共重合体。

(2) Ar₂が



であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリアミックス酸または芳香族ポリアミックス酸エステル共重合体。

(3) Ar₃が





または $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ であることを特徴と

する特許請求の範囲第1項または第2項記載の芳香族ポリアミミック酸または芳香族ポリアミミック酸エステル共重合体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、溶液キャストが可能であるなど、成形性に優れるとともに、優れた耐熱性、機械特性、熱的特性を示すポリアミド共重合体を与える芳香族ポリアミミック酸または芳香族ポリアミミック酸エステル共重合体に関するものである。

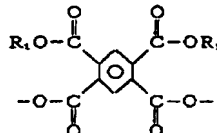
〔従来の技術〕

高分子材料はアルミナ基板、金属板等の上に形成するプリント回路用絶縁基材、フレキシブルプリント回路用基材、LSIの多層配線用の層間絶縁膜など、膜材、フィルム材の分野で、また複合材料のマトリックス樹脂など構造材料の分野で、その優れた電気絶縁性、加工性等の面より使用され

てきている。これらの分野においては従来高性能化のため、主として耐熱性向上が検討されてきたが、近年部品としての信頼性の面から、寸法安定性や、セラミックなど他材料と併用される際の熱膨張率のミスマッチを防ぐため、高剛性、低熱膨張率といった優れた機械特性、および熱的特性も要求されるようになってきている。

従来、耐熱性の優れた高分子材料として、芳香族ポリアミド、特に構造単位

(A)



(式中、 R_1 は水素、1個の脂肪族基、またはエーテル結合含有脂肪族基を示す。)と、構造単位

(B)



を含む芳香族ポリアミミック酸または芳香族ポリアミミック酸エステルの加熱硬化によって得られる芳

- 3 -

香族ポリアミドが良く知られている(昭和60年11月6日、第3回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらのうち一般の芳香族ポリアミドは可溶性の前駆体を持つため、溶液キャスト可能なフィルム、もしくはコーティング材料としてよく用いられているが、その機械特性は一般に通常の高分子材料と同程度であり、熱膨張率も大きいなど、特に優れたものではなかった。

また(A)式および(B)式の構造単位を含むポリアミミック酸またはポリアミミック酸エステルの加熱硬化によって得られる芳香族ポリアミドは、分子構造上高剛性が期待できるが、実際に得られる膜は脆弱で実用的ではないという問題点があった。

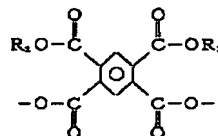
本発明は芳香族ポリアミドにおける上記のような欠点を解消するためのもので、有機溶剤に可溶または安定に分散でき、溶液キャスト、加熱硬化等により耐熱性、機械特性および熱的特性に優れたフィルム、塗膜などとなるポリアミドを

与える芳香族ポリアミミック酸または芳香族ポリアミミック酸エステル共重合体を提供することを目的とするものである。

本発明の芳香族ポリアミミック酸または芳香族ポリアミミック酸エステル共重合体は、下記の(A)、

(B)、(C)および(D)の式で表わされる構造単位

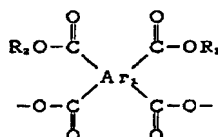
(A)



(B)



(C)



(D)



- 4 -

- 5 -

- 244 -

- 6 -

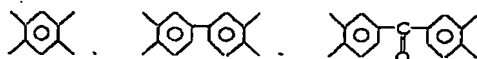
(式中、 Ar_1 は4個の芳香族基、 Ar_2 は2個の芳香族基、 R_1 、 R_2 は水素、1個の脂肪族基、またはエーテル結合含有脂肪族基を示す。ただし Ar_1 が



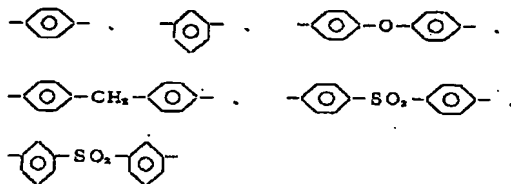
で、 Ar_2 が の組合せの場合を

除く。)を含み、単位(A)と単位(C)の合計量、および単位(B)と単位(D)の合計量は実質的に等モルであって、かつ単位(A)と単位(C)の重量比が10:90~90:10であり、単位(B)と単位(D)の重量比が10:90~90:10のものである。

上記一般式(C)中の Ar_2 の具体例としては、



などが挙げられ、また一般式(D)中の Ar_2 の具体例としては、



- 7 -

(B)がそれぞれ80重量%を超えると、芳香族ポリアミク酸または芳香族ポリアミク酸エステル共重合溶液を加熱硬化して得られる膜が脆弱になる傾向があり、またそれぞれ10重量%未満では、良好な機械特性および熱的特性を示さなくなる傾向があるためである。さらに構造単位(A)と構造単位(C)の合計量は、構造単位(B)と構造単位(D)の合計量と実質的に等モルでなければならない。

本発明における芳香族ポリアミク酸または芳香族ポリアミク酸エステル共重合体の合成方法は、通常用いられている重縮合であればいずれも適用可能であるが、特に低温溶液重縮合が好ましい。すなわち、前記の構造単位(A)と(B)を含むピロメリット酸ジ無水物と、*p*-フェニレンジアミン、構造単位(C)と(D)を含む芳香族テトラカルボン酸誘導体、例えばピロメリット酸ジ無水物、ピフェニルテトラカルボン酸ジ無水物およびそれらエステル酸クロライドなどと、芳香族ジアミン、例えば*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、

などが挙げられるが、 Ar_1 と Ar_2 の組合せが



と であるものは除外される。さ

らに、 R_1 、 R_2 の具体例としては水素の他に、 CH_3 -、 C_2H_5 -、 C_4H_9 -、 $CH_3OCH_2CH_2$ -、 $C_2H_5OCH_2CH_2$ -、 $C_4H_9OCH_2CH_2$ -、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ -などが挙げられる。これらはいずれも上記具体例に限定されるものではなく、また2種以上を混合して用いることも可能である。

本発明の共重合体は、本質的に前記4つの構造単位(A)、(B)、(C)および(D)を含む。構造単位(A)および(C)は芳香族テトラカルボン酸ジ無水物、芳香族テトラカルボン酸ジエステル、もしくはその誘導体、例えばテトラカルボン酸ジエステルジハライドから導入される。構造単位(B)および(D)は芳香族ジアミンもしくは芳香族ジイソシアネートから導入される。

構造単位(A)と構造単位(C)の重量比は10:90~90:10であり、構造単位(B)と構造単位(D)の重量比も10:90~90:10である。これは構造単位(A)、

- 8 -

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノンなどを溶媒に溶解して重縮合すると、高分子量の芳香族ポリアミク酸または芳香族ポリアミク酸エステル共重合体が得られる。これら共重合体溶液はキャストイングし、溶媒を風乾後、200~400℃で1~20時間加熱反応させると、ポリイミド共重合体を与える。

上記の反応時、キャストイング時の溶媒としては、前記の構造単位(A)、(B)、(C)および(D)を含有している反応試薬を溶解し、かつこれらと本質的に反応しないものであって、生成する芳香族ポリアミク酸または芳香族ポリアミク酸エステル共重合体を溶解するか、あるいは安定に分散させるものが望ましい。このような溶媒としては*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどが挙げられ、これらの混合溶液も使用できる。

本発明において得られる芳香族ポリアミック酸または芳香族ポリアミック酸エステル共重合体を加熱硬化すると、芳香族イミド共重合体を与える。その方法としては、重合溶液をそのまま用い、スピナーもしくはコーターでキャストした後、風乾、加熱反応を行ってもよいが、一度重合反応液を大量のメタノールなどに注ぎ、ポリアミック酸またはポリアミック酸エステルを沈澱精製した後、再度溶媒に溶解させた溶液を用いて行ってもよい。

本発明における芳香族ポリアミック酸または芳香族ポリアミック酸エステル共重合体は、上記のように溶液を用いてキャスト、風乾、加熱硬化することによりフィルム、塗膜などが得られるが、通常のフィルム製造と同様に加熱反応後、もしくは加熱反応中に延伸処理を行うことが可能であり、これにより機械特性の向上につながる。また種々の充填剤、強化剤と併用し、複合材料として用いることも可能である。

〔実施例〕

- 11 -

が確認された。このフィルムのガラス転移温度は390℃以上(DSC法)であり、引張弾性率は9GPa、100～150℃の熱膨張率は $7.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。

実施例2

実施例1に準じてP-フェニレンジアミン2.162g(0.02モル)とピロメリット酸ジ無水物4.106g(0.019モル)をN-メチルピロリドン180cc中で反応させ、ついでジアミノジフェニルエーテル0.942g(0.005モル)とピロメリット酸ジ無水物1.282g(0.006モル)を加えてポリアミック酸溶液を得た。

上記で得られた反応液を実施例1に準じて加熱硬化させ、ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの引張弾性率は13GPa、熱膨張率は $1.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。

実施例3

P-フェニレンジアミン1.488g(0.014モル)、ジアミノジフェニルエーテル2.754g(0.014モル)およびN-メチルピロリドン150ccを攪拌機、窒素ガス導入管および温度計を備えた四ツ口フラスコに仕込み、溶解後氷冷下にピロメリット酸ジ無水物

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1

P-フェニレンジアミン1.654g(0.015モル)とN-メチルピロリドン180ccを、攪拌機、窒素ガス導入管および温度計を備えた四ツ口フラスコに仕込み、溶解後氷冷下にピロメリット酸ジ無水物3.08g(0.014モル)を加え、0～10℃で1時間、ついで50℃で4時間攪拌下に重合反応を行い、末端アミンポリアミック酸を得た。ついで室温にもどし、ジアミノジフェニルエーテル2.356g(0.012モル)を溶解した後再度氷冷し、ピロメリット酸ジ無水物2.822g(0.013モル)を加えて0～10℃で1時間、室温で12時間重合反応を行った。得られた反応液は黄色透明であった。

つぎに上記反応液をガラス板上に塗布し、100℃で1時間風乾した後、ガラス板から取りはずして鉄枠に固定した後、200℃で1時間、300℃で1時間加熱硬化した。得られたフィルムの赤外吸収スペクトルは 1780cm^{-1} 付近にイミド基による吸収が現われ、ポリイミドのフィルムが得られたこと

- 12 -

6.000g(0.028モル)を加え、0～10℃で1時間、ついで室温で12時間攪拌下に重合反応を行った。

上記で得られた反応液を実施例1に準じて加熱硬化させ、ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの引張弾性率は5.1GPa、熱膨張率は $1.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。

比較例1

実施例1に準じてP-フェニレンジアミン5.41g(0.05モル)とピロメリット酸ジ無水物10.81g(0.05モル)を重合反応させ、ポリイミドフィルムを得た。そのフィルムの特性を測定しようとしたが、膜が脆弱であったために、測定が不可能であった。

比較例2

実施例1に準じてジアミノジフェニルエーテル10.01g(0.05モル)とピロメリット酸ジ無水物10.81g(0.05モル)を重合反応させ、ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムの引張弾性率は2.8GPa、熱膨張率は $2.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。

〔発明の効果〕

- 13 -

- 246 -

- 14 -

以上の通り、本発明によれば、製造単位(A)～
(D)を所定の割合で含むようにしたので、成形性
に優れるとともに、優れた耐熱性、機械特性、熱
的特性などを有する芳香族ポリアミック酸または
芳香族ポリアミック酸エステル共重合体が得られ
る。

代理人 大 岩 増 雄

手 続 補 正 書

昭和 年 月 日

82 8 21

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭62-879578

2. 発明の名称

芳香族ポリアミック酸または芳香族
ポリアミック酸エステル共重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

名 称 (601)三菱電機株式会社

代表者 志 岐 守 哉

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三菱電機株式会社内

氏 名 (7375)弁理士 大 岩 増 雄

(連絡先03(213)3421特許部)

5. 補正命令の日付 自 発 補 正

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

- 15 -

7. 補正の内容

(1) 明細書第12頁第6行「3.08」を「3.080」
に訂正する。

(2) 同第14頁第8行「5.41」を「5.407」に訂
正する。

(3) 同第14頁第9行および第17行「10.91」を
「10.906」に訂正する。

(4) 同第14頁第16行「10.01」を「10.012」に
訂正する。

BEST AVAILABLE COPY



方 式
審 査



(1)